

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242960

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

C04B 35/495

H01M 8/12

(21)Application number : 10-333262

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP

<NTT>

(22)Date of filing : 24.11.1998

(72)Inventor : CHIBA REIICHI
YOSHIMURA BUNICHI
SAKURAI YOJI

(30)Priority

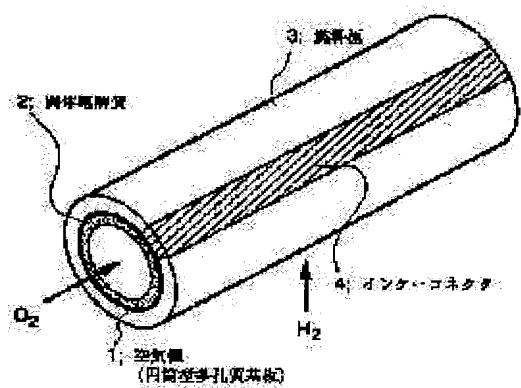
Priority number : 09356061 Priority date : 09.12.1997 Priority country : JP

(54) AIR POLE MATERIAL FOR NICKEL-IRON PEROVSKITE-TYPE SOLID FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for an air electrode having a thermal expansion coefficient close to a solid electrolyte and higher electronic conductivity, in order to improve reliability and efficiency at the time of operation of a fuel cell.

SOLUTION: A Nickel-iron perovskite-type material composed of $\text{LnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ or $\text{YNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ has been tested as a material for an air electrode 1 and the material has been found to have a property desirable as the air pole 1 with (x) ranging from 0.3 to 0.6 preferably from 0.4 to 0.55 in the compositional formula. In the material expressed by the compositional formula having (x) falling within this range, its thermal expansion coefficient is close to a solid electrolyte 2 and electronic conductivity is higher than existing $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, and a fuel cell equipped with an air electrode 1 made of this material has higher reliability and higher power generating efficiency.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3414657

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242960

(43) 公開日 平成11年(1999)9月7日

(51) Int. Cl.⁶
H01M 4/86
C04B 35/495
H01M 8/12

識別記号

F I
H01M 4/86
8/12
C04B 35/00

T
J

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平10-333262
(22) 出願日 平成10年(1998)11月24日
(31) 優先権主張番号 特願平9-356061
(32) 優先日 平9(1997)12月9日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

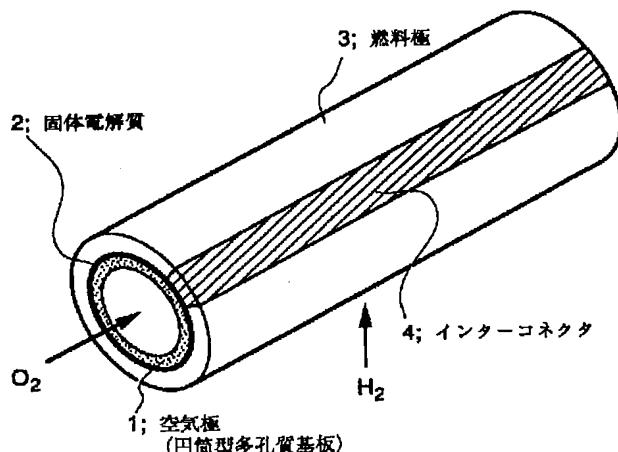
(71) 出願人 000004226
日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(72) 発明者 千葉 玲一
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内
(72) 発明者 吉村 文一
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内
(72) 発明者 櫻井 康司
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武

(54) 【発明の名称】ニッケル鉄系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極材料

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池作動時の信頼性および能率向上のために、固体電解質に近い熱膨張係数を有し、より電子伝導性の高い空気極用材料が求められた。

【解決手段】前記空気極用の材料として、 $\text{LnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ または $\text{YNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の組成のニッケル・鉄系ペロブスカイト型材料を用いて試験し、上記の組成式において x が $0.3 \sim 0.6$ 、より好ましくは x が $0.4 \sim 0.55$ の範囲の材料が空気極材料として好ましい特性を有することが認められた。すなわち、 x がこの範囲の上記組成式の材料は、熱膨張係数が固体電解質に近く、電子伝導性が従来の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比して高く、この材料で作られた空気極を備えた燃料電池は、高い信頼性、高い発電効率を持つ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質とそれに接合して設けられた多孔質空気極および燃料極からなる単セル、そして前記単セルを電気的に接続するためのインターフェクタを有し、水素または燃料ガスと空気または酸素ガスとの化学反応を電気エネルギーに変換する固体燃料電池の空気極材料であつて、該空気極が $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ (L_n : 希土類元素) または $YNi_{1-x}Fe_xO_3$ の式で表される組成を有し、前記式中の x が $0.30 \sim 0.60$ の範囲であることを特徴とするニッケル系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極材料。

【請求項2】 該空気極が、特に $L_nNi_{1-x}Fe_{11-x}O_3$ (L_n : 希土類元素) または $YNi_{1-x}Fe_{11-x}O_3$ の式で表される組成を有し、前記式中の x が $0.40 \sim 0.55$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のニッケル系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極材料。

【請求項3】 前記 $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ 系の空気極材料において、 L_n が La , Pr , Nd , Sm , Eu の何れか1つ、または La , Pr , Nd , Sm , Eu , Ce の中から選ばれた2つ以上の元素の組み合わせで構成されていることを特徴とする請求項1に記載のニッケル系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極材料。

【請求項4】 固体電解質とそれに接合して設けられた多孔質空気極および燃料極からなる単セル、そして前記単セルを電気的に接続するためのインターフェクタを有し、水素または燃料ガスと空気または酸素ガスとの化学反応を電気エネルギーに変換する固体燃料電池であつて、該固体燃料電池の空気極が $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ (L_n : 希土類元素) または $YNi_{1-x}Fe_xO_3$ の式で表される組成を有し、前記式中の x が $0.30 \sim 0.60$ の範囲にあることを特徴とするニッケル系ペロブスカイト型材料の多孔質空気極を有することを特徴とする固体電解質型固体燃料電池。

【請求項5】 該多孔質空気極が、 $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ (L_n : 希土類元素) または $YNi_{1-x}Fe_xO_3$ の式で表される組成を有し、前記式中の x が $0.40 \sim 0.55$ の範囲にある組成を有する材料を用いた多孔質空気極を有することを特徴とする請求項4に記載の固体電解質型固体燃料電池。

【請求項6】 前記 $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ 系の空気極材料において、 L_n が La , Pr , Nd , Sm , Eu の何れか1つ、または、 La , Pr , Nd , Sm , Eu , Ce の中から選ばれた2つ以上の元素の組み合わせで構成されている組成の材料からなる空気極を有することを特徴とする請求項4に記載の固体電解質型固体燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はニッケル系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極材料に関するものであり、特に、この種の燃料電池の信頼性を向上し、発電効

率を高めることのできる空気極材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池とは、気体電池の1種で、陰極に酸素または空気、陽極に水素または炭化水素等の燃料を用い、これら反応物を外部から補給し、生成物 (H_2O または CO_2) を逐次外部に除去することによって連続的に長く使用可能とした電池である。特にエネルギーの有効利用という観点から見ると、固体燃料電池は、カルノー効率の制約を受けないため本質的に高いエネルギー変換効率を有し、良好な環境保全が期待されるなどの優れた特徴を持っている。

【0003】 この燃料電池の中で、小型、軽量化が可能である固体電解質を用いた固体電解質型燃料電池が、近年特に多く研究され、特に、酸素イオン伝導体を用いた固体電解質型燃料電池に関心が高まりつつある。

【0004】 代表的固体電解質型燃料電池の一例であるチューブ型の単セルは、図1に模式的に示す構造を持つ。このチューブ型単セルは、空気極1を円筒型多孔質基板としその上に固体電解質2、燃料極3、そして多数のセルを相互に結合するためのインターフェクタ4を配置する構造とされている。この構造を用いると、丈夫なセルを組みやすく、ガスのシールが容易である等の利点があるが、空気極の内部を流れる電流の経路が長いのが欠点である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 固体電解質2としては YSZ (イットリウム安定化ジルコニア) または SAZ (スカンジウムアルミニウム安定化ジルコニア) が最も有望視されている。空気極1の材料としてはペロブスカイト型マンガン系酸化物である $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ が検討されている。この材料は電気伝導度が低い為、この部分での抵抗損失が大きくセルの発電効率低下の原因となっている。そこで発電効率を上げる為に電子伝導性の高い空気極材料が求められている。

【0006】 一般に、固体電解質型燃料電池は、 $1000^{\circ}C$ の高温動作が必要である。これは、空気極、燃料極、固体電解質の特性が $1000^{\circ}C$ より低温では十分な発電効率を持たないことに原因している。しかし、このような高温では、例えば、燃料極のシンタリング等による発電効率の低下が生ずるため、実用化が遅れている。このような観点から動作温度を $800^{\circ}C$ 程度まで下げる事が望まれている。

【0007】 動作温度の低下を行うため、種々の対策が必要であるが、特に、空気極材料として、従来から検討されているペロブスカイト型酸化物材料の伝導度、電気活性等の向上が求められている。ペロブスカイト系酸化物の中で、電子伝導度の高い材料として、 La (Sr) CO_3 等が知られているが、熱膨張係数が酸化物電解質である YSZ (イットリウム安定化ジルコニア) のそれと比較して2倍と高いため、電解質との界面で剥離等

の問題が生じ、稼働時の信頼性が得られない問題があつた。

【0008】すなわち、空気極材料は、電解質であるYSZあるいはSASZの熱膨張係数となるべく近い熱膨張係数を持つことが求められる。これは、室温と動作温度との間の温度サイクルを経ることによりYSZと空気極基板との界面に応力がかかりYSZにクラックが入る恐れがある為である。

【0009】以上に述べたように、チューブ型燃料電池には、動作時と停止時の熱サイクルに伴う剥離等の信頼性の問題、抵抗損失による低い発電効率といった問題の解決が必要であった。従って、固体電解質であるYSZあるいはSASZに近い熱膨張係数を有する材料であり、かつ抵抗損失のない電気伝導特性に優れた空気極材料が求められている。

【0010】本発明は固体燃料電池用空気極に求められている二つの要求、すなわち、熱膨張係数の電解質のそれとの整合性、および優れた電気伝導特性の二つの要求を同時に満足させた空気極材料を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明であるニッケル・鉄系固体燃料電池用空気極材料は、固体電解質とそれに隣接して設けられた多孔質な空気極および燃料極からなるセル、そして前記セルを電気的に接続するためのインターフェクタを有し、燃料ガスと空気または酸素ガスとの化学反応を電気エネルギーに変換する固体燃料電池の空気極材料において、前記空気極が $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ 、(L_n : 希土類元素)あるいは $YNi_{1-x}Fe_xO_3$ で表される組成を有し、式中 x が $0.30 \sim 0.60$ の範囲にある。

【0012】本発明の第2の発明であるニッケル系固体燃料電池用空気極材料は、電子伝導性が従来材料の $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ に比べ優れ、且つ熱膨張係数が固体電解質とほぼ同じ値を持つ $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ 、(L_n : 希土類元素)または $YNi_{1-x}Fe_xO_3$ の組成を有し、前記式中の x が $0.4 \sim 0.55$ の範囲にあるため、改良された電気的特性を持ち、かつ固体電解質の熱膨張係数と整合した熱膨張係数を持つという二つの要求を同時に満足させることができる。

【0013】本発明の第3の発明であるニッケル・鉄系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極として用いられる $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ 系材料において、前記 L_n が La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、の何れか1つ、または、 La 、

Pr 、 Nd 、 Sm 、 Ce の中から選ばれた2つ以上の元素で構成されているニッケル鉄系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極材料である。

【0014】十分な緻密性が要求される固体電解質とインターフェクタ材は、ほぼ熱膨張係数が一致している。これに対して燃料極である $Ni-YSZ$ および空気極の $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ は、約 $20 \sim 80\%$ 程度熱膨張係数が大きいが、この程度の不整合は許容されると考えられる。これは燃料極及び空気極は多孔質なので、熱膨張係数が電解質と異なっていても熱膨張差はある程度吸収されることによる。

【0015】また、空気極として $L_nNi_{1-x}Fe_xO_3$ 、(L_n : 希土類元素)について検討したところ、 x が $0.3 \sim 0.6$ の範囲、より好ましくは $0.4 \sim 0.55$ の範囲において電気伝導性が従来材料であるに比べ優れ、熱膨張係数が従来材料とほぼ同等であることが分かった。以上のような構成とすることによって、電気的特性および熱膨張係数の電解質との整合性といった二つの要求を同時に満足するニッケル系ペロブスカイト型固体燃料電池用空気極材料を実現できる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を添付の図面を参照して説明する。なお、当然のことであるが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0017】一般に、固体電解質型燃料電池は、上述のように、図1に示すような概略の構成をもつチューブ型単セルが多数組み合わされている。チューブ型単セルの電気伝導性の空気極内部は、反応ガスである空気または酸素(図中O2と表示)が流れ、単セル最外面の燃料極周囲には、反応ガスである水素または炭化水素(図1中H2と表示)が流れ。インターフェクタ4は、単セル同士を内部的に接続する。

【0018】上記構造の単セルは、空気極材料を変えて、単セルとしての特質を比較検討するには必ずしも適していない。本発明においては、図2及び3に示す構造の簡易型の単セルを用いて試験を行ない、選ばれた材料について実用的な単セルとした試験をも行った。

【0019】以下に、簡易型の単セルを用いた空気極材料の選定を行った各種の実施の形態を以下に述べる。なお、従来の単セルに用いられている各種材料の熱膨張係数を表1に示した。

【0020】

【表1】

燃料電池に用いられる従来の材料の熱膨張係数

材料	熱膨張係数
	$\times 10^6 (1/K) *$
YSZ	10.0
SASZ	10.0
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	12.0
Ni-YSZ (Ni: 60 mol %)	13.0
サーメット	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	12.0

* : 25~800°Cでの熱膨張係数の平均値を示す。

【0021】

【実施例】【実施例1】本発明の効果を示すために、図2および図3に示す構造の簡易型の単セルで試験を行なった。図2は前記単セルの平面図、図3は断面図であり、図中、1は空気極、2は固体電解質、3は燃料極、5は集電用白金メッシュ、6は自金電極、7はガスシールである。

【0022】この簡易型単セルにおいて、空気極1、燃料極3の厚みは0.5mm、固体電解質2の厚みは0.2mm、直径は20mmとした。固体電解質は、SASZ ($0.89\text{ZrO}_2 - 0.105\text{ScO}_3 - 0.005\text{Al}_2\text{O}_3$)を、燃料極にはNi-YSZ (Ni: 60 mol %)を、そして空気極には、 $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ の範囲の $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (試料No. 1~5)を用いた。

【0023】本実施例に使用した単セルの作製方法を以下に示す。まずドクターブレード法により固体電解質2のセラミックス薄板のグリーンシートを形成し、空気中において1400°Cで焼成した。これに燃料極3としてNi-YSZを塗布し、空気中において1200°Cで焼成し、この後、燃料極3の対面に上記の空気極1を塗布し1000°Cで焼き付けた。すなわち固体電解質2の表裏面に空気極1及び燃料極2を形成し、前記空気極1及び燃料極3に集電用白金メッシュ5を被せるとともに前記集電用白金メッシュ5に白金端子6を接続して、それぞれ空気極1に酸素、燃料極3に水素を供給して端子電圧を測定した。

【0024】表2に、この単セルの800°Cでの試験結果を示す。ここで端子電圧は電流密度が1.0A/cm²時の値で、この端子電圧が高いほど、燃料電池として、優れた特性である。

【0025】空気極材料の特性測定のために、空気極材料検討のための本実施の形態において、ペロブスカイト系酸化物を形成するため、粉末 ($\text{LaO}_1\text{NiO}_1\text{Fe}_2\text{O}_3$)を成形し、仮焼きを行った後、1250°C~1400°Cで焼成して、ペレット状に焼結したものを使用した。

【0026】熱膨張係数の測定は、ペレット状焼結体を棒状に切りだし、熱膨張測定装置により空気中で室温か

ら800°Cまでについて行った。表2に空気極の熱膨張係数の組成依存性を示す。ここで、熱膨張係数は、25~800°Cまでの平均値である。

【0027】これら本発明の $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系材料は、いずれも従来の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 系材料と比較して固体電解質のそれに近い良好な熱膨張特性を示した。すなわち、固体電解質として用いられるYSZは $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるのに対し、従来の空気極材料の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ は、 $12 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、20%の膨張差のあり、この膨張差が破損などの信頼性低下の原因となっていた。

【0028】これに反し、表2、No. 1~4に示す組成式 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ において、 $x = 0.3 \sim 0.6$ の範囲の材料を用いると、その膨張差は10%以下であった。実用的な単セルをこの材料によって組み立てた場合、従来の材料のように熱膨張差による破損が発生せず、燃料電池の信頼性が向上することが認められた。特に、熱膨張から見ると、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の式中 $x = 0.4 \sim 0.55$ の範囲の材料が (試料No. 3, 4)特に好ましいことが認められた。

【0029】一方、電子伝導度の測定には、熱膨張係数の測定に用いた試料に白金端子を焼き付け、直流4端子法によって測定した。一例として、4端子法によって測定された、従来材料と本願材料である $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の電子伝導度の温度依存性を図4に示した。

【0030】本燃料電池において、目標としている動作温度800°Cでの電子伝導度は、従来材料の $150\text{S}\text{cm}^{-1}$ に対して $580\text{S}\text{cm}^{-1}$ と大きく改良されていることがわかる。この良好な電子伝導性によって、従来の空気極材料を用いた単セルの端子電圧が0.20Vであったものが、本発明の新しい空気極材料を用いることによって、0.24~0.28Vまで上昇させることができる。

【0031】本発明の $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の組成式で表される空気極材料は、熱膨張係数の適合、電子伝導性において、 $x = 0.3 \sim 0.6$ の範囲のいずれも好ましい特質を有するが、特に、 $x = 0.4 \sim 0.55$ の範囲において、より好ましい特性をもつ燃料電池が得られる。

【0032】[実施例2]実施例1と同様の単セルにおいて、空気極の材料を、 $\text{PrNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) に代えて実施例1と同様の実験を行った。表2、試料No. 5-10にその結果を示す。試料No. 5-8のいずれも熱膨張係数は、従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比較して小さい。また、試料No. 5-8に対する端子電圧（電流密度が 1.0 A/cm^2 時の値）は、いずれも従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に対して高い。

【0033】実施例1とほぼ同様に、従来材料に比べいずれも好ましい良好な結果を得た。また、これら試料のうち、試料No. 7-9、すなわち、組成式 $\text{PrNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 中において、 $x = 0.4 \sim 0.55$ の範囲においてより好ましい結果を示した。

【0034】[実施例3]実施例1と同様の単セルを空気極の材料だけを $\text{NdNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) に代えて実施例1と同様の実験を行った。表2、試料No. 11-15に示す様に、実施例1とほぼ同様に、従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比べいずれも良好な結果を得た。特に、試料No. 12-14、すなわち、組成式 $\text{NdNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ において、 $x = 0.4 \sim 0.55$ の範囲の材料がより好ましい結果を示した。

【0035】[実施例4]実施例1と同様の単セルを空気極の材料だけを $\text{SmNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) に代えて実施例1と同様の実験を行った。表2、試料No. 16-20に示す様に実施例1とほぼ同様1、従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比べいずれも好ましい良好な結果を得た、特に試料No. 17-19、すなわち、組成式 $\text{SmNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ において $x = 0.4 \sim 0.55$ の範囲の材料が、より好ましい結果を示した。

【0036】[実施例5]実施例1と同様の単セルを、空気極の材料だけを、 $\text{EuNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ に代えて実施例1と同様の実験を行った。表2、No. 20-25に示す様に実施例1とほぼ同様に、従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比べいずれも良好な結果を得た。また、特に、試料No. 21-24に示す、組成式 $\text{EuNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ において、 $x = 0.4 \sim 0.55$ の範囲の材料がより良好な結果を示した。

【0037】[実施例6]実施例1と同様の単セルを、空気極の材料だけを、 $\text{YNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ に代えて実施例1と同様の実験を行った。表2、No. 26-30に示す様に実施例1とほぼ同様に、従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比べいずれも良好な結果を得た。また、特に、試料No. 27-29に示す組成式 $\text{YNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ において、 $x = 0.4 \sim 0.55$ の範囲の材料が良好な結果を示した。

【0038】[実施例7]実施例1と同様の単セルを、空気極の材料だけを、希土類の複合組成を用いた $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ （試料No. 31）に代えて実施例1と同様の実験を行った。表2、No. 31に示す様に実施例1とほぼ同様に、従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比べ良好な結果を得た。

【0039】上述の実施例においては、材料の特性評価に簡易型の単セル（図2、図3）を使用したが、上記特性評価には前記簡易型単セルを使用すれば十分であり、その特性より実際のチューブ型（図1参照）のセル特性を予測可能であることは幾つかの試料についての試験の結果確認されている。

30 【0040】

【表2】

各実施例における端子電圧と熱膨張の空気極材料組成依存性

試料No.	空気極材料組成	* 端子電圧 (V)	* 热膨張係数 ($\times 10^6$ 1/K)
比較例	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	0.20	12.0
1	$\text{LaNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.26	11.5
2	$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.28	11.0
3	$\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	0.25	10.8
4	$\text{LaNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{O}_3$	0.24	10.5
5	$\text{LaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	0.23	10.3
6	$\text{PrNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.27	11.2
7	$\text{PrNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.30	10.9
8	$\text{PrNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	0.26	10.8
9	$\text{PrNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{O}_3$	0.25	10.4
10	$\text{PrNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	0.24	10.2
11	$\text{NdNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.27	11.1
12	$\text{NdNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.29	10.9
13	$\text{NdNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	0.26	10.8
14	$\text{NdNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{O}_3$	0.25	10.4
15	$\text{NdNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	0.24	10.2
16	$\text{SmNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.24	11.2
17	$\text{SmNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.25	10.7
18	$\text{SmNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	0.24	10.3
19	$\text{SmNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{O}_3$	0.23	10.2
20	$\text{SmNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	0.22	10.1
21	$\text{EuNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.24	11.1
22	$\text{EuNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.25	11.1
23	$\text{EuNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	0.24	10.7
24	$\text{EuNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{O}_3$	0.23	10.3
25	$\text{EuNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	0.22	10.2
26	$\text{YNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.24	11.2
27	$\text{YNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.26	10.7
28	$\text{YNi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.24	10.3
29	$\text{YNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{O}_3$	0.23	10.2
30	$\text{YNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	0.22	10.1
31	$\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.28	11.2

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、固体電解質燃料電池の空気極材料を $\text{LnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln : 希土類元素, $x = 0.30 \sim 0.60$) とすることによって、従来の材料である熱 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ に比較して電子伝導性に優れ、熱膨張係数が固体電解質に対してより近い空気極を得ることに成功した。本発明は固体燃料電池の信頼性の向上、高効率動作化に大きく貢献をなすものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】チューブ型燃料電池セルの構造模式図である。

【図2】本発明の一実施例で使用した燃料電池の単セルの構造模式平面図である。

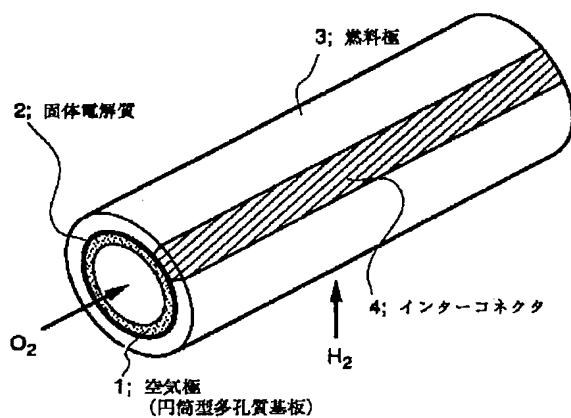
【図3】本発明の一実施例で使用した燃料電池の単セルおよびセル測定系の構造模式断面図である。

【図4】空気極用の従来材料である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{O}_3$ と本発明の材料の一つである $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ との電子伝導度の温度依存性の比較図である。

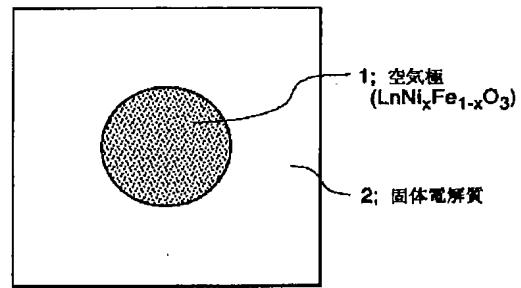
【符号の説明】

- 1 空気極
- 2 固体電解質
- 3 燃料極

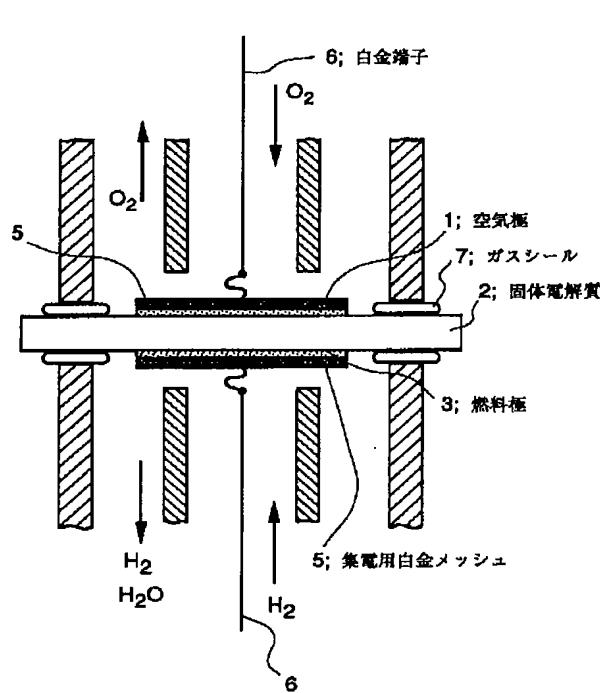
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

